

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 226 015
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86115238.7

51 Int. Cl. 4: **C09D 3/00** , C23C 18/42 ,
C09D 5/38

22 Anmeldetag: 04.11.86

30 Priorität: 14.12.85 DE 3544339

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.06.87 Patentblatt 87/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72 Erfinder: **Lotze, M., Dr.**
Am Galgenberg 18
D-6451 Hammersbach(DE)
Erfinder: **Frembs, D., Dr.**
Grünaustrasse 9
D-6450 Hanau 9(DE)

54 **Poliergoldpräparat.**

57 Es wird ein wasserverträgliches Poliergoldpräparat beschrieben, bestehend aus Goldverbindungen, organischem Träger und Flußmittel, wobei als organische Träger Gemische aus 50 bis 100 % eines oder mehrerer N-substituierter -2-Pyrrolidone und 0 bis 50 % eines oder mehrerer mit Wasser verdünnter Kunstharze verwendet werden.

EP 0 226 015 A1

Poliergoldpräparat

Die Erfindung betrifft ein Poliergoldpräparat, bestehend aus einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Goldverbindung, gegebenenfalls einem Goldpulver und/oder einer in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Goldverbindung, einem organischen Träger, einem Flußmittel und gegebenenfalls farbbbeeinflussenden Zusätzen.

Poliergoldpräparate sind seit vielen Jahren bekannt. Sie bestehen aus feinen Goldpulvern, die ganz oder teilweise durch thermisch zersetzbare organische Goldverbindungen ersetzt sein können, einem Flußmittel und einem organischen Träger. Außerdem können noch Bestandteile in den Präparaten enthalten sein, die die Farbe des Goldfilms beeinflussen, wie z.B. Salze und Resinate des Silbers, Palladiums, Platins oder Rhodiums.

Die Goldverbindungen in solchen Präparaten sind normalerweise Derivate von cyclischen Terpenen und Schwefel, wie z.B. Sulforesinate oder Mercaptide. Verwendet werden neuerdings meist Gold-(I)mercaptide, die wegen ihres polymeren Charakters an sich in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, die aber durch bestimmte Substituenten am Mercaptid in eine lösliche Form überführt werden können. Solche in organischen Lösungsmitteln lösliche Goldmercaptide sind beispielsweise in den DE-Asen 12 84 807, 12 84 808, 12 86 866 und 12 98 828 beschrieben.

Das Flußmittel enthält gewöhnlich Salze oder Resinate des Wismuts, Bleis, Bors, Siliciums, Chroms, Zinns, Kupfers u.a., bestimmt das Verhalten des Goldfilms während des Brennens, verbessert die Haftung des Goldfilms auf der Unterlage und erhöht seine Beständigkeit gegen Abrieb und korrosive Chemikalien.

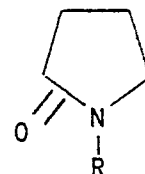
Die Wahl des organischen Trägers richtet sich nach den verschiedenen Auftragmethoden des Poliergoldpräparats. Bekannte organische Träger sind beispielsweise Methyläthylketon, Cyclohexanon, Äthylacetat, Xylol, Petroläther, Terpene, Terpentinöl, Asphalte, Balsame, natürliche und synthetische Harze, einzeln oder im Gemisch (DE-Asen 12 84 807 und 12 84 808). Diese Träger können jedoch zum Teil gesundheitsschädigend sein und sind außerdem nicht wasserlöslich bzw. mit Wasser verdünnbar.

Aus der DE-OS 32 17 049 ist ein Anstrichmittel für Überglasurdekorationen bekannt, das auch mit organischen Goldverbindungen und Goldpulver versetzt werden kann. Dieses Anstrichmittel ist wasser- oder verdünnbar und nicht gesundheitsschädigend. Es besteht aus Polyvinylpyrrolidon oder einem Gemisch aus Polyvinylpyrrolidon und wässrigem

Polyäthylenoxid, gelöst in Äthylenglykol und/oder Propylenglykol und eventuell Wasser. In diesem organischen Träger sind allerdings die bekannten, an sich löslichen Goldmercaptide nicht löslich.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Poliergoldpräparat zu entwickeln, bestehend aus einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Goldverbindung, gegebenenfalls einem Goldpulver und/oder einer in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Goldverbindung, einem organischen Träger, einem Flußmittel und gegebenenfalls farbbbeeinflussenden Zusätzen, bei dem der organische Träger wasser- oder verdünnbar ist, nicht zu Gesundheitsschädigungen führen und die bekannten Goldmercaptide aufzulösen vermögen sollte.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als organischer Träger Gemische aus 50 bis 100 % eines oder mehrerer heterocyclischer Ketone der allgemeinen Formel



in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, und 0 bis 50 % eines oder mehrerer mit Wasser verdünnbaren Kunstharze aus der Gruppe der Amin-, Phenol-, Acryl-, Alkyd- und Epoxidharze verwendet werden.

Vorzugsweise verwendet man als organischen Träger 1-Methyl-2-pyrrolidon.

Der organische Träger besteht aus einem Lösungsmittel und gegebenenfalls einem zusätzlichen Bindemittel. Als Lösungsmittel werden N-substituierte 2-Pyrrolidone eingesetzt. Der Substituent stellt einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen dar. Bevorzugtes Lösungsmittel ist das 1-Methyl-2-pyrrolidon, das in der Farb- und Polymerindustrie häufig verwendet wird. Sein Löslichkeitsparameter liegt innerhalb des Bereiches einer großen Anzahl von Polymerisaten. Es ist mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar. Es wurde gefunden, daß es ferner ein ausgezeichnetes Lösevermögen für insbesondere Gold-alkylmercaptide und Goldsulforesinate besitzt. Das Lösungsmittel ist mit 50 bis 100 Gewichtsprozenten Bestandteil des Trägersystems. Nur Lösungsmittel in Form von N-substituierten 2-Pyr-

rolidonen verwendet man dann, wenn das Poliergoldpräparat mindestens 3, vorteilhafterweise 5 Gewichtsprozent Gold in Form des löslichen Sulfuresins enthält. Sein gutes Lösevermögen sowie seine dispergierende Wirkung auf die Feststoffanteile ermöglichen eine streifenfreie Applikation der Poliergoldpräparate per Pinsel.

In Kombination mit 1-Methyl-2-pyrrolidon sind eine Vielzahl von wasserverdünnbaren Polymerisaten als Bindemittel geeignet. Die wichtigsten sind: Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon-Vinylacetat; Vinylpyrrolidon-Styrol; Polyvinylalkohol; Polyvinylacetat; Polyäthylenglykol; Polypropylenglykol; Copolymerisate aus Äthylenglykol-Propylenglykol; Copolymerisate aus Äthylen-Maleinsäure, Methylvinylether-Maleinsäure, Styrol-Maleinsäure und Styrol-Maleinsäuremonoester. Als Bindemittel werden handelsübliche Kunstharze eingesetzt, die sich entweder unmittelbar oder nach Zugabe von Säuren oder Basen mit Wasser verdünnen lassen. Es handelt sich bei diesen Kunstharzen um wasserverdünnbare Amin-, Phenol-, Alkyd-, Acryl- und Epoxidharze, die an der Luft nach einem oxydativen und/oder vernetzenden Prinzip trocknen.

Beispiele für Aminharze sind voll oder partiell methylverätherte Melamin- oder Harnstoff-Formaldehydkondensate, die lösungsmittelfrei, lösungsmittelarm oder in wasserverdünnter Form handelsüblich sind. Bei den mono- oder niedermolekularen Typen wie z.B. beim Hexamethoxymethylmelamin empfiehlt sich der Zusatz eines sauren Katalysators wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Maleinsäure in einer Konzentration von 1 bis 8 Gewichts-%, bezogen auf den Feststoffanteil des Bindemittels. Die Aminharze können als Alleinbindemittel oder in Kombination mit Komplementärharzen wie Acryl-, Alkyd- und Epoxidharzen eingesetzt werden. Zur Steuerung der Trocknungsgeschwindigkeit kann ein saurer Katalysator zugesetzt werden. Diese Bindemittelgemische setzen sich vorteilhafterweise aus 10 bis 20 Gewichts-% Aminharz und 80 bis 90 Gewichts-% Komplementärharz zusammen. Beispiel für oxydativ trocknende, wasserverdünnbare Harze sind Alkydharze auf Basis ungesättigter Säuren, wie z.B. Fettsäuren, mit einem Ölgehalt von 20 bis 70 Gewichts-%, ferner Epoxidester auf Basis ungesättigter Säuren, wie z.B. Leinöl-Holzöl-Epoxidester.

Der Bindemittelgehalt im Trägersystem beträgt 0 bis 50 Gewichts-%. Das Trägersystem kann Wasser bis zu einer Konzentration von 20 Gewichts-% und andere wassermischbare Lösungsmittel wie beispielsweise Alkohole, Glykole und Glykolether in einer maximalen Konzentration bis zu 40 Gewichts-% enthalten.

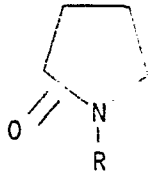
Zur Variation des Goldtons können diesen Präparaten Silber-, Palladium- oder Platinverbindungen zugesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man Rhodium(III)-chlorid.

Im folgenden werden einige beispielhafte Zusammensetzungen von erfindungsgemäßen Poliergoldpräparaten angegeben:

1. 51,75 Gewichts-% Goldsulfuresinat, gelöst in 1-Methyl-2-pyrrolidon (7,7 Gewichts-% Au)
- 24,00 Gewichts-% Goldpulver (Teilchengröße: 0,5-1,0 μm)
- 5,00 Gewichts-% Gold(III)sulfid (80 Gewichts-% Au)
- 4,00 Gewichts-% Silberpulver (Teilchengröße: 0,5-1,0 μm)
- 0,50 Gewichts-% Wismutsubnitrat
- 0,25 Gewichts-% Rhodium(III)chlorid
- 1,80 Gewichts-% Melamin-Formaldehydharz, 75 Gewichts-% gelöst in Wasser
- 12,70 Gewichts-% Alkydharz (Ölgehalt 45 Gewichts-%; neutralisierte Form), 65 Gewichts-% in Glykoläther
- Das Goldsulfuresinat (50 Gewichts-% Au) wird in 1-Methyl-2-pyrrolidon vorgelöst und mit den übrigen Komponenten 48 Stunden in einer Kugelmühle gemischt.
2. 65,35 Gewichts-% Goldsulfuresinat, gelöst in 1-Methyl-2-pyrrolidon (15,3 Gewichts-% Au)
- 8,00 Gewichts-% Goldpulver (0,5-1,0 μm)
- 2,00 Gewichts-% Silberpulver (0,5-1,0 μm)
- 24,00 Gewichts-% Leinöl-Holzöl-Epoxidester - (Säurezahl 40-50), 70 Gewichts-% in Glykoläther
- 0,50 Gewichts-% Wismutsubnitrat
- 0,15 Gewichts-% Rhodium(III)chlorid
3. 92,35 Gewichts-% Goldsulfuresinat, gelöst in 1-Methyl-2-pyrrolidon (17,3 Gewichts-% Au)
- 5,00 Gewichts-% Goldpulver (0,5-1,0 μm)
- 2,00 Gewichts-% Silberpulver (0,5-1,0 μm)
- 0,50 Gewichts-% Wismutsubnitrat
- 0,15 Gewichts-% Rhodium(III)chlorid
- Alle 3 Poliergoldpräparate sind für einen Pinselauftrag geeignet.

Ansprüche

1. Poliergoldpräparat, bestehend aus einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Goldverbindung, gegebenenfalls einem Goldpulver und/oder einer in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Goldverbindung, einem organischen Träger, einem Flußmittel und gegebenenfalls farbbeeinflussenden Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer Träger Gemische aus 50 bis 100 % eines oder mehrerer heterocyclischer Ketone der allgemeinen Formel



5

in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, und 0 bis 50 % eines oder mehrerer mit Wasser verdünnter Kunstharze aus der Gruppe der Amin-, Phenol-, Acryl-, Alkyd- und Epoxidharze verwendet werden.

10

2. Poliergoldpräparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als organischen Träger 1-Methyl-2-pyrrolidon enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86115238.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	DE - A - 1 771 573 (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORP.) * Ansprüche; Beispiele *	1	C 09 D 3/00 C 23 C 18/42 C 09 D 5/38
D,A	DE - A1 - 3 217 049 (DEN KONGELIGE PORCELAINSFABRIK A/S) * Ansprüche; Beispiele; Seite 6, Zeilen 19-26 *	1	
A	H.KITTEL "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Band III, 1976 VERLAG W.A. COLOMB IN DER H. HEENEMANN GMBH * Seite 96 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D C 23 C C 03 C C 23 F C 25 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 27-02-1987	Prüfer PAMMINGER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			